



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : G21C 3/07	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/05628 (43) Date de publication internationale: 13 février 1997 (13.02.97)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01149</p> <p>(22) Date de dépôt international: 22 juillet 1996 (22.07.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/09166 27 juillet 1995 (27.07.95) FR</p> <p>(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): FRAM-ATOME [FR/FR]; Tour Framatome, 1, place de la Coupole, F-92400 Courbevoie (FR). COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES NUCLEAIRES [FR/FR]; 2, rue Paul-Dautier, F-78140 Vélizy-Villacoublay (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MARDON, Jean-Paul [FR/FR]; 27A, rue André-Lassagne, F-69300 Caluire (FR). SEVENAT, Jean [FR/FR]; 11, avenue Bertie, F-44250 Saint-Brévin-les-Pins (FR). CHARQUET, Daniel [FR/FR]; Cezus, Centre de Recherche d'Ugine, F-73400 Ugine Cédex (FR).</p> <p>(74) Mandataire: FORT, Jacques; Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cédex 09 (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: CN, JP, KR, RU, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	

(54) Title: TUBE FOR A NUCLEAR FUEL ASSEMBLY AND METHOD FOR MAKING SAME

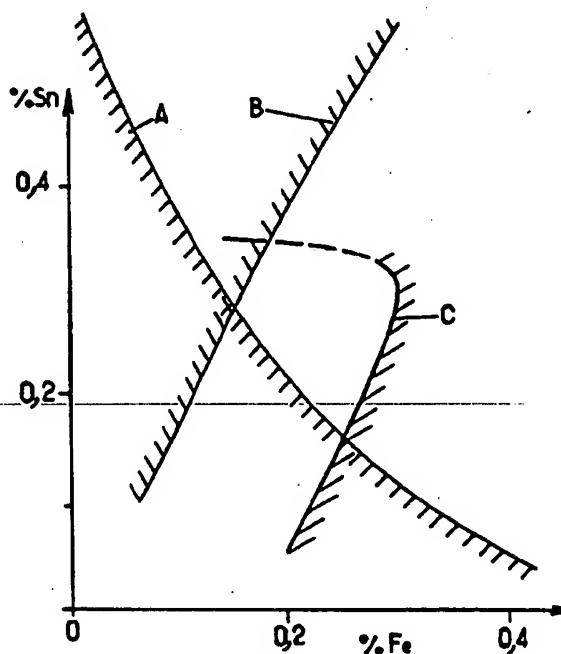
(54) Titre: TUBE POUR ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL TUBE

(57) Abstract

A zirconium alloy tube for forming the whole or the outer portion of a nuclear fuel pencil housing or a nuclear fuel assembly guide tube. The zirconium alloy contains 0.8-1.8 wt.% of niobium, 0.2-0.6 wt.% of tin and 0.02-0.4 wt.% of iron, and has a carbon content of 30-180 ppm, a silicon content of 10-120 ppm and an oxygen content of 600-1800 ppm. The tube may be used when recrystallised or stress relieved.

(57) Abrégé

Le tube en alliage à base de zirconium, destiné à constituer la totalité ou la partie externe d'une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire, est constitué en un alliage à base de zirconium. Il contient, en poids, 0,8 à 1,8 % de niobium, 0,2 à 0,6 % d'étain et 0,02 à 0,4 % de fer, et a une teneur en carbone comprise entre 30 et 180 ppm, une teneur en silicium comprise entre 10 et 120 ppm et une teneur en oxygène comprise entre 600 et 1800 ppm. Le tube est utilisable à l'état recristallisé ou à l'état détendu.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

TUBE POUR ASSEMBLAGE DE COMBUSTIBLE NUCLEAIRE ET PROCEDE DE
FABRICATION D'UN TEL TUBE

5 La présente invention concerne les tubes en alliage à base de zirconium utilisables notamment pour constituer la totalité ou la partie externe de la gaine d'un crayon de combustible nucléaire, ainsi que leur procédé de fabrication.

10 On a jusqu'ici surtout utilisé des gaines en alliage dit "Zircaloy 4" qui contiennent de l'étain, du fer et du chrome en plus du zirconium. On a proposé de nombreuses autres compositions, avec des plages de teneur qui sont souvent tellement larges qu'elles apparaissent immédiatement comme
15 purement spéculatives à l'homme de métier.

On a en particulier proposé divers alliages avec une teneur en niobium dans une plage tellement large que la tenue au fluage thermique est très médiocre pour les valeurs maximales, quels que soient les traitements métallurgiques
20 d'élaboration.

On a également proposé des alliages contenant notamment, en plus du zirconium, de l'étain, destiné à améliorer la tenue au fluage, et du fer.

L'invention vise notamment à fournir des tubes
25 présentant à la fois un bon comportement au fluage et à la corrosion, même en milieu lithié à haute température, pouvant cependant être fabriqués avec un taux de rebut réduit, utilisable pour constituer des gaines ou des tubes guides d'assemblage de combustible.

30 Une des causes de rebut est la formation, lors des traitements thermomécaniques, de criques qui conduisent à des défauts rendant les tubes inacceptables ; ce risque existe notamment pour des teneurs en étain élevées.

Pour arriver aux résultats ci-dessus, l'invention
35 propose notamment un tube en alliage à base de zirconium

contenant, en poids, 0,8 à 1,8 % de niobium, 0,2 à 0,6 % d'étain et 0,02 à 0,4 % de fer, l'alliage étant à l'état recristallisé ou à l'état détendu, suivant que l'on veut favoriser la résistance à la corrosion ou au fluage.

5 L'alliage a une teneur en carbone comprise entre 30 et 180 ppm, une teneur en silicium comprise entre 10 et 120 ppm et une teneur en oxygène comprise entre 600 et 1800 ppm.

10 La teneur relativement élevée en niobium, toujours supérieure à la limite de solubilité (environ 0,6 %), donne une résistance élevée à la corrosion en milieu aqueux à haute température. Utilisé seul, le niobium à ces teneurs donne à l'alliage des caractéristiques de fluage intéressantes mais insuffisantes. L'étain, associé au
15 milieu aqueux lithié sans risquer de provoquer des criques lors du laminage lorsqu'il a une teneur ne dépassant pas 0,6 %. Une teneur en fer allant jusqu'à 0,4 % participe à la compensation de l'effet défavorable de l'étain sur la corrosion généralisée.

20 Les teneurs indiquées ci-dessus tiennent compte de ce que les tolérances et les variations au sein d'un même lingot font que les limites peuvent être atteintes même pour des teneurs nominales spécifiques dans un intervalle plus restreint. Par exemple, des teneurs nominales de 0,84 % et
25 1,71 % de niobium peuvent conduire, dans un même lingot, à des teneurs locales de 0,8 % et 1,8 % suivant qu'on est en tête ou en pied du lingot.

L'alliage contient, en plus des éléments ci-dessus, les impuretés inévitables, toujours à de très faibles teneurs.

30 Il a été constaté que des teneurs nominales comprises entre 0,9 % et 1,1 % de niobium, entre 0,25 % et 0,35 % d'étain et entre 0,2 et 0,3 % de fer donnaient des résultats particulièrement favorables.

35 Du fait de la teneur relativement faible en étain, la recristallisation au cours de l'élaboration peut être

effectuée à une température relativement basse, inférieure à 620°C, ce qui a un effet favorable sur la résistance à la corrosion à chaud et sur le fluage.

5 L'invention propose également un procédé de fabrication de tube destiné à constituer une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire. La phase initiale de l'élaboration peut être celle classiquement utilisée pour les alliages dits "Zircaloy 4". En revanche, les phases finales sont
10 différentes et notamment ne font intervenir que des traitements thermiques de recristallisation à température relativement faible.

Le procédé peut notamment comprendre les étapes suivantes :

- 15 - on constitue une barre en un alliage à base de zirconium ayant la composition mentionnée ci-dessus ;
- on trempe à l'eau la barre après chauffage entre 1000°C et 1200°C ;
- on file la barre à l'état d'ébauche tubulaire, après
20 chauffage à une température comprise entre 600°C et 800°C ;
- on recuit l'ébauche filée à une température comprise entre 590°C et 650°C ;
- on lamine à froid ladite ébauche, en au moins quatre passes, pour obtenir un tube, avec des traitements
25 thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C.

Le taux de recristallisation est avantageusement croissant d'une étape à la suivante pour affiner la taille de grain.

On effectue en général un traitement thermique final,
30 entre 560°C et 620°C lorsque l'alliage doit être à l'état recristallisé, entre 470°C à 500°C lorsque le tube doit être utilisé à l'état détendu.

L'alliage ainsi obtenu présente une résistance à la corrosion généralisée, dans un milieu aqueux à haute
35 température représentatif des conditions en réacteur à eau

sous pression, comparable à celle des alliages connus Zr-Nb à teneur élevée en niobium ; sa résistance au fluage thermique est très supérieure à celle de tels alliages et elle est comparable à celle des meilleurs alliages "Zircaloy 4".

A titre d'exemple, un alliage de 0,9 % à 1,1 % de niobium, de 0,25 % à 0,35 % d'étain et de 0,03 à 0,06 % de fer a été réalisé. La séquence de traitement métallurgique utilisée comportait un laminage en quatre cycles, entre lesquels étaient intercalés des traitements thermiques de deux heures à 580°C. Les taux d'écrouissage et les taux de recristallisation étaient les suivants :

	Ecrouissage (%)	Taux de recristallisation (%)
Première Passe	40	70
Passes (2 ou 3)	50 à 60	80
Dernière Passe	80	100

Des essais complémentaires ont été effectués pour déterminer l'influence des teneurs en fer et en étain sur des alliages à 1 % de niobium, ayant des teneurs en C, Si et O₂, dans les plages données plus haut, amenés à l'état de tôles et ayant subi un traitement correspondant à un ΣA de $5,23 \times 10^{-18}$, terminé par une recristallisation à 580° C.

Les essais de corrosion ont été effectués :

- à 500° C, 415° C et 400° C en phase vapeur d'eau,

- à 360° C, dans de l'eau à 70 ppm de lithium.

Les résultats d'essais sont représentés sur les dessins ci-joints, dans lesquels :

- 5 - les figures 1 et 2 donnent le gain de poids d'alliages suivant l'invention après une exposition de 140 jours à l'eau lithiée, à 360° C, pour diverses teneurs en Sn et Fe ;
- la figure 3 donne le gain de poids, représentatif de la corrosion uniforme, après une exposition de 132 jours à 400° C à l'eau en phase vapeur.
- 10 - la figure 4, similaire à la figure 3, correspond à une exposition de 155 jours à 415° C ;
- la figure 5, encore similaire à la figure 3, correspond à une exposition de 24 heures à la vapeur d'eau à 500° C et est représentative de la corrosion nodulaire ;
- 15 - la figure 6 est un schéma montrant les limites des zones de tenue particulièrement favorable en corrosion dans diverses conditions, faisant apparaître l'intérêt particulier des plages 0,2-0,3 % Sn et 0,15-0,3 % Fe en ce qui concerne la résistance à la corrosion.

20 Les figures 1 et 2 montrent l'absence d'amélioration de la résistance à la corrosion dans l'eau lithiée au-delà de 0,6 % Sn et 0,2 % Fe.

Les figures 3 et 4 montrent l'intérêt d'une teneur élevée en fer, supérieure à 0,2 %, pour améliorer la
25 résistance à la corrosion en phase vapeur à 400° C et 415° C et réduire l'incidence défavorable d'une teneur élevée en Sn. Ces figures montrent également que les résultats favorables que l'on observe pour les alliages selon l'invention sont perdus si la teneur en étain est faible ou
30 nulle.

Enfin, la figure 5 montre une dégradation progressive de la résistance à la corrosion nodulaire lorsqu'on augmente la teneur en étain, sans que la présence de fer puisse améliorer sensiblement les caractéristiques. La figure 5
35 montre qu'au delà d'une teneur en étain de 0,6 %, la

corrosion s'accélère et également que, pour une teneur en étain acceptable, la corrosion augmente avec la teneur en fer au-delà de 0,3 % environ de fer.

De l'ensemble des résultats obtenus, il ressort qu'une
5 plage de composition intéressante du point de vue de la corrosion est celle délimitée par les trois courbes montrées en figure 6. La courbe A délimite la zone qui semble intéressante pour ce qui est de la tenue dans l'eau à 360° C à 70 ppm de lithium, c'est-à-dire dans des conditions plus
10 sévères que celles qui règnent dans un réacteur en ce qui concerne la teneur en lithium. La courbe B délimite la zone de tenue satisfaisante dans la vapeur d'eau lithiée, en phase vapeur, à une température dépassant légèrement 400°. Enfin, la courbe C correspond à peu près à la limite des
15 teneurs acceptables pour ce qui est de la résistance à la corrosion nodulaire, dans l'eau en phase vapeur à 500° C.

Il est possible de dépasser la zone ainsi délimitée lorsque certains des types de corrosion mentionnés plus haut
20 sont peu à craindre.

REVENDICATIONS

- 5 1. Tube en alliage à base de zirconium, destiné à constituer la totalité ou la partie externe d'une gaine de crayon de combustible nucléaire ou un tube guide pour assemblage de combustible nucléaire, constitué en un alliage à base de zirconium contenant, en poids, 0,8 à 1,8 % de niobium, 0,2 à 0,6 % d'étain et 0,02 à 0,4 % de fer, plus les impuretés inévitables et ayant une teneur en carbone comprise entre 30 et 180 ppm, une teneur en silicium comprise entre 10 et 120 ppm et une teneur en oxygène comprise entre 600 et 1800 ppm.
- 10
- 15 2. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage est à l'état recristallisé.
3. Tube selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alliage est à l'état détendu.
4. Tube selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que l'alliage a une teneur nominale comprise entre 0,9 % et 1,1 % de niobium, entre 0,25 % et 0,35 % d'étain et entre 0,2 % et 0,3 % de fer.
- 20
5. Procédé de fabrication de tube selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte la séquence suivante :
- 25 - on constitue une barre en un alliage contenant 0,8 à 1,8 % de niobium, 0,2 à 0,6 % d'étain et 0,02 à 0,4 % de fer ;
- on trempe à l'eau la barre, après chauffage entre 1000°C et 1200°C ;
- 30 - on file la barre à l'état d'ébauche après chauffage à une température comprise entre 600°C et 800°C ;
- on recuit l'ébauche filée à une température comprise entre 590°C et 650°C ;
- on lamine à froid ladite ébauche, en au moins quatre
- 35 passes, pour obtenir un tube, avec des traitements

thermiques intermédiaires entre 560°C et 620°C.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les passes de laminage s'effectuent sur des tubes à taux de recristallisation croissant.

5 7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé par une étape finale de traitement thermique de recristallisation à une température comprise entre 560°C et 620°C.

10 8. Procédé suivant la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le procédé comporte une étape finale de détente de 470°C à 500°C environ.

1/2

FIG.1.

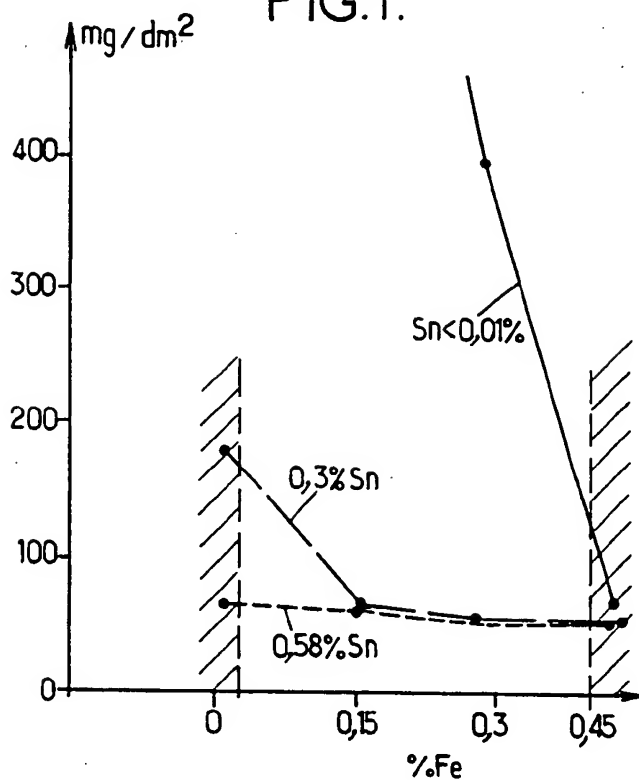


FIG.2.

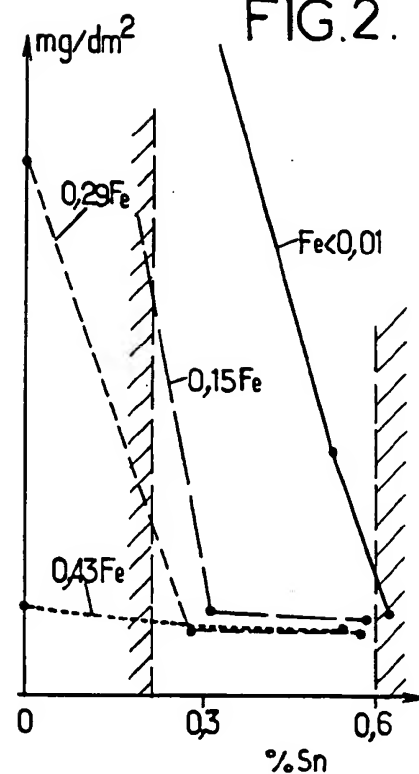
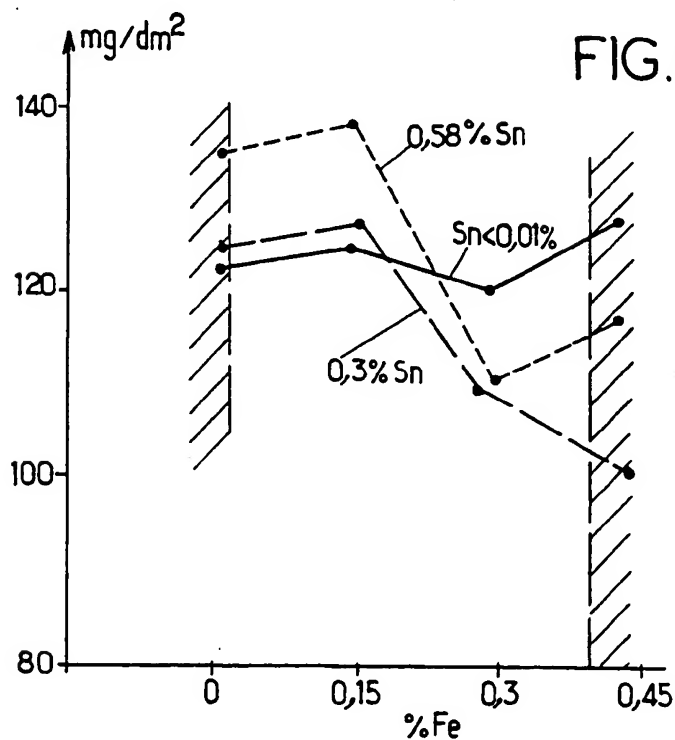


FIG.3.



2/2

FIG.4.

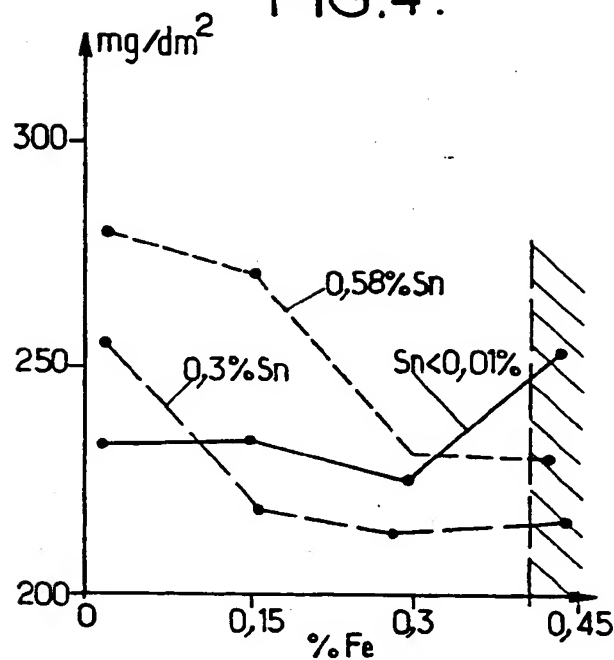


FIG.5.

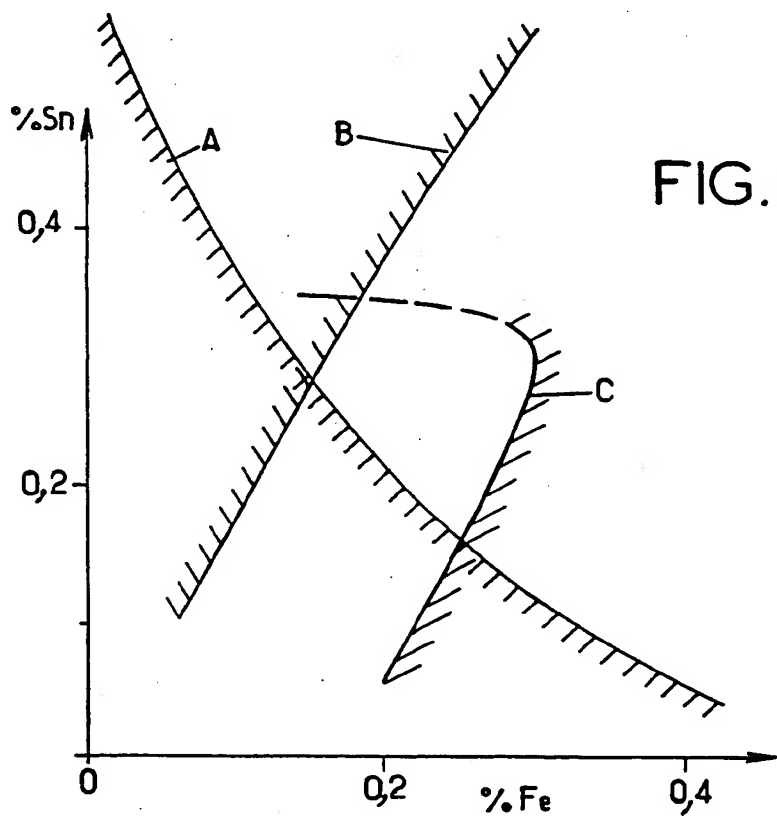
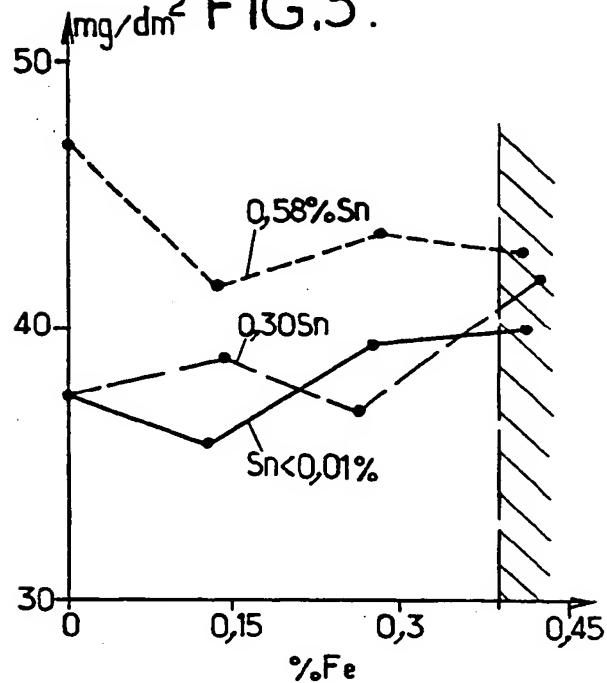


FIG.6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PLT/FR 96/01149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G21C3/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 254 308 (GARDE ANAND M ET AL) 19 October 1993 see the whole document ---	1-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 393 (P-1406), 20 August 1992 & JP,A,04 128687 (NUCLEAR FUEL IND LTD), 30 April 1992, see abstract ---	1-5
A	WO,A,94 23081 (VNII NEORGA ;NIKULINA ANTONINA VASILIEVNA (RU); MARKELOV PAVEL PAV) 13 October 1994 see abstract ---	1-8
A	EP,A,0 533 073 (SIEMENS POWER CORP) 24 March 1993 see claims 1-10,14,15 -----	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 October 1996

Date of mailing of the international search report

16. 10. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Deroubaix, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5254308	19-10-93	AU-A- 4805993 WO-A- 9414990	19-07-94 07-07-94
WO-A-9423081	13-10-94	RU-C- 2032759 RU-C- 2032760 AU-A- 7670394 EP-A- 0643144	10-04-95 10-04-95 24-10-94 15-03-95
EP-A-0533073	24-03-93	DE-D- 69209415 DE-T- 69209415 ES-T- 2089324 JP-A- 6088889	02-05-96 19-09-96 01-10-96 29-03-94

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Inventeur
PCT/FR 96/01149

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 G21C3/07

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 G21C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,5 254 308 (GARDE ANAND M ET AL) 19 Octobre 1993 voir le document en entier	1-4
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 393 (P-1406), 20 Août 1992 & JP,A,04 128687 (NUCLEAR FUEL IND LTD), 30 Avril 1992, voir abrégé	1-5
A	--- WO,A,94 23081 (VNII NEORGA ;NIKULINA ANTONINA VASILIEVNA (RU); MARKELOV PAVEL PAV) 13 Octobre 1994 voir abrégé	1-8
A	--- EP,A,0 533 073 (SIEMENS POWER CORP) 24 Mars 1993 voir revendications 1-10,14,15 -----	1-5

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- * "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- * "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- * "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- * "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- * "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- * "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- * "X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- * "Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- * "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 Octobre 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16. 10. 96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deroubaix, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs : nombres de familles de brevets

De : de Internationale No

PLI/FR 96/01149

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-5254308	19-10-93	AU-A- 4805993	19-07-94
		WO-A- 9414990	07-07-94
WO-A-9423081	13-10-94	RU-C- 2032759	10-04-95
		RU-C- 2032760	10-04-95
		AU-A- 7670394	24-10-94
		EP-A- 0643144	15-03-95
EP-A-0533073	24-03-93	DE-D- 69209415	02-05-96
		DE-T- 69209415	19-09-96
		ES-T- 2089324	01-10-96
		JP-A- 6088889	29-03-94